



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 44 30 669 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 44 30 669.5  
㉔ Anmeldetag: 29. 8. 94  
㉕ Offenlegungstag: 7. 3. 96

㉙ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 04 B 38/00**  
C 04 B 35/80  
C 04 B 35/14  
C 01 B 33/16  
C 01 F 7/02  
C 09 K 3/00  
B 01 J 13/00  
D 04 H 1/42  
D 04 H 1/58  
F 16 L 59/00

DE 44 30 669 A 1

㉚ Anmelder:  
Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

㉛ Erfinder:  
Frank, Dierk, Dr., 65719 Hofheim, DE; Kessler, Birgit,  
60529 Frankfurt, DE; Zimmermann, Andreas, Dr.,  
64347 Griesheim, DE

㉞ Verfahren zur Herstellung von faserverstärkten Xerogelen, sowie ihre Verwendung

㉟ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von modifizierten, faserverstärkten Xerogelen mit Porositäten größer als 60% und Dichten unter  $0,6 \text{ g/cm}^3$ , sowie deren Verwendung als Wärmeisulationsmaterial.

DE 44 30 669 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 01. 96 508 070/52

11/96

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von modifizierten, faserverstärkten Xerogelen mit Porositäten größer als 60% und Dichten unter 0,6 g/cm<sup>3</sup>, im folgenden "faserverstärkte Xerogele" genannt, sowie deren Verwendung.

Xerogele mit Porositäten über 60% und Dichten unter 0,6 g/cm<sup>3</sup> weisen wie überkritisch getrocknete Aerogele, aufgrund ihrer sehr geringen Dichte und hohen Porosität eine sehr geringe Wärmeleitfähigkeit auf. Die hohe Porosität führt aber auch zu geringer mechanischer Stabilität sowohl des Gels aus dem das Xerogel getrocknet wird, wie auch des Xerogels.

Xerogele und Aerogele werden durch Trocknung eines geeigneten Gels hergestellt. Dabei wird ein getrocknetes Gel als Aerogel bezeichnet, wenn die Flüssigkeit des Gels bei Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur und ausgehend von Drücken oberhalb des kritischen Drucks entfernt wurde. Wird die Flüssigkeit des Gels dagegen unter Bildung einer Flüssig-Dampf-Grenzphase entfernt, bezeichnet man das entstehende Gel als Xerogel.

Bei der Trocknung konventioneller Gele treten durch Kapillarkräfte sehr hohe Spannungen auf, die in Verbindung mit der geringen Stabilität des hochporösen Gerüsts zum Kollaps bei der Trocknung führen. Der Kapillardruck  $P_c$ , der während der Trocknung entsteht, ist bestimmt durch die Oberflächenspannung der Flüssigkeit in den Poren,  $\gamma_{LV}$ , den Kontaktwinkel  $\theta$  zwischen Flüssigkeitsmeniskus und Porenflüssigkeit und den Porenradius  $r$  (Abb. 1):

$$P_c = - \frac{2\gamma_{LV} \cos \theta}{r}$$

Der Kollaps läßt sich vermeiden, wenn man das Gel überkritisch trocknet wie in EP-A-382310, EP-A-018955 und US-A-4610863 beschrieben, und damit die Oberflächenspannung  $\gamma_{LV}$  auf Null reduziert. Die so hergestellten Aerogele sind jedoch mechanisch nicht sehr stabil.

Die mechanische Stabilität läßt sich jedoch durch eine Faserverstärkung des Aerogels wie in WO93/06044 beschrieben verbessern. Das in WO93/06044 beschriebene Herstellungsverfahren erfordert aber durch die Notwendigkeit der überkritischen Trocknung erheblichen technischen Aufwand. Dabei werden für die Trocknung eines Gels aus einem Alkohol, z. B. Methylalkohol, Temperaturen von 250 bis 260° C und Drücke zwischen 9,7 und 15,9 MPa angewendet.

In den noch nicht veröffentlichten Patentanmeldungen DE-A 43 42 548 und US-Ser.No. 08/055, 069 werden Verfahren zur Herstellung von Xerogelen mit Dichten unter 0,3 g/cm<sup>3</sup> und Porositäten über 60%, die die überkritische Trocknung von Gelen überflüssig machen, beschrieben. Dabei werden die Gele durch Behandlung der inneren Oberfläche, z. B. durch Silylierung im Fall von SiO<sub>2</sub>-Xerogelen, so modifiziert, daß sie an der Luft getrocknet werden können, ohne zu kollabieren. Die so hergestellten Xerogele sind ebenfalls mechanisch nicht sehr stabil und brechen leicht.

Aufgabe ist es daher, ein Verfahren zur Herstellung von mechanisch stabilen Xerogelen mit Porositäten über 60% und Dichten unter 0,6 g/cm<sup>3</sup> zu finden, das die oben geschilderten Nachteile vermeidet.

Es wurde nun gefunden, daß man mechanisch stabile Xerogele herstellen kann, wenn man vor der Bildung des Gels in geeigneter Form und Menge Fasern in das Sol einbringt, die Porenoberfläche des daraus hergestellten Gels in geeigneter Form modifiziert, und es dann unter unterkritischen Bedingungen trocknet. Die erhaltenen Produkte werden im folgenden als "faserverstärkte Xerogele" bezeichnet.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung faserverstärkter Xerogele mit Porositäten größer als 60 Vol.-% und Dichten kleiner als 0,6 g/cm<sup>3</sup>, dadurch gekennzeichnet, daß

- a) ein Sol hergestellt wird,
- b) dem Sol Fasern zugesetzt werden,
- c) das in b) erhaltene Sol in ein Gel überführt wird,
- d) gegebenenfalls die in dem Gel enthaltene Flüssigkeit ausgetauscht wird,
- e) das Gel mit einer oder mehreren oberflächenmodifizierenden Substanzen so umgesetzt wird, daß ein großer Anteil der Oberflächengruppen des Gels durch Gruppen der oberflächenmodifizierenden Substanz ersetzt wird, so daß eine weitere Kondensation zwischen den Oberflächengruppen auf verschiedenen Porenoberflächen unterdrückt wird und/oder durch Änderung des Kontaktwinkels zwischen Porenoberfläche und Flüssigkeit aus der getrocknet wird, die Kapillarkräfte reduziert werden,
- f) gegebenenfalls die in dem Gel enthaltene Flüssigkeit ausgetauscht wird und
- g) das resultierende Gel bei einer Temperatur unter der kritischen Temperatur der in dem Gel enthaltenen Flüssigkeit und einem Druck von 0,001 bar bis zu dem Dampfdruck dieser Flüssigkeit bei dieser Temperatur getrocknet wird.

Als Ausgangsmaterial dienen für die Sol-Gel-Technik geeignete Si- und Al-Verbindungen (C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-Gel-Science, 1990, Kap. 2 und 3) wie Si- oder Al-Alkoxide, Wasserglas oder Mischungen derselben. Weiterhin kann das Sol aus partikulärem oder kolloidalem Si- oder Al-Oxid bestehen. Bevorzugt eingesetzt werden Si-Verbindungen, insbesondere Wasserglas.

Die Solpartikel tragen auf der Oberfläche funktionelle Gruppen, die zur Kondensation fähig sind. Diese

Gruppen werden im folgenden Oberflächengruppen genannt. Typischerweise tragen Solpartikel aus Si- oder Al-Verbindungen hydrophile Hydroxylgruppen (OH). Herstellungsbedingt können auch noch Reste von Alkoxygruppen (OR) vorliegen, wenn Alkoxide als Ausgangsmaterial eingesetzt wurden (C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-Gel-Science, 1990, Kap. 10).

Bei den dem Sol zugesetzten Fasern kann es sich um einzelne Fasern, Fasermatten oder -vliese handeln.

Die Überführung des Sols in ein Gel kann zum Beispiel durch Hydrolyse und Kondensation von Si- oder Al-Alkoxiden, Gelieren von partikulärem oder kolloidalem Si- oder Al-Oxid oder einer Kombination dieser Methoden erfolgen. Die Herstellung von Si-haltigen Gelen wird beispielsweise in WO 93/06044 beschrieben.

Es ist vorteilhaft, das in Schritt c) oder d) erhaltene Gel vor der Oberflächenmodifikation altern zu lassen, um die Gelfestigkeit zu erhöhen. Die Alterung des Gels findet im allgemeinen bei einer Temperatur von 20°C bis zum Siedepunkt der in dem Gel enthaltenen Flüssigkeit statt. Handelt es sich bei der Gelflüssigkeit beispielsweise um Wasser, so findet der Alterungsprozeß im allgemeinen bei 20 bis 90°C, vorzugsweise 20 bis 70°C, bei einem pH-Wert von 6 bis 11, vorzugsweise 6 bis 9, innerhalb von 1 Minute bis 48 Stunden, insbesondere 15 Minuten bis 24 Stunden statt.

Falls in Schritt a) ein wäßriges Sol verwendet wurde und der pH-Wert mit einer Mineralsäure verändert wurde, sollte das Gel mit Wasser elektrolytfrei gewaschen werden. Die in dem Gel enthaltene Flüssigkeit kann in einem Waschprozeß (Schritt d) durch die gleiche oder eine andere Flüssigkeit ausgetauscht werden. Enthält das Gel beispielsweise Wasser, empfiehlt es sich, das Gel mit einem protischen oder aprotischen organischen Lösungsmittel zu waschen bis der Wassergehalt des Gels  $\leq 5$  Gew.-%, bevorzugt  $\leq 2$  Gew.-% ist.

Als organische Lösungsmittel werden dabei im allgemeinen aliphatische Alkohole, Ether, Ester oder Ketone oder aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe verwendet. Bevorzugte Lösungsmittel sind Methanol, Ethanol, Aceton, Tetrahydrofuran, Essigsäureethylester, Dioxan, n-Hexan, n-Heptan und Toluol. Man kann auch Gemische aus den genannten Lösungsmitteln verwenden. Das Lösungsmittel muß hinsichtlich der in Schritt e) eingesetzten oberflächenmodifizierenden Substanz weitgehend inert sein.

Die Schritte a) bis d) werden im allgemeinen bei einer Temperatur zwischen dem Gefrierpunkt der im Gel enthaltenen Flüssigkeit und 70°C, jedoch maximal der Siedetemperatur der im Gel enthaltenen Flüssigkeit, durchgeführt.

Durch die in Schritt e) verwendeten oberflächenmodifizierenden Substanzen wird ein großer Anteil der hydrophilen oder reaktiven Oberflächengruppen auf den Porenoberflächen zu hydrophoben oder zur weiteren Kondensation ungeeigneten Oberflächengruppen umgesetzt.

Als Folge wird eine weitere Kondensation zwischen Gruppen auf verschiedenen Porenoberflächen unterdrückt bzw. werden durch Änderung des Kontaktwinkels zwischen Porenoberfläche und Flüssigkeit aus der getrocknet wird, die Kapillarkräfte reduziert.

Als ursprüngliche Oberflächengruppen treten dabei im allgemeinen Gruppen der Formel MOH oder MOR auf, wobei M = Al oder Si und R = C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>-Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl, ist. Durch Umsetzung mit oberflächenmodifizierenden Substanzen der allgemeinen Formel R'<sub>n</sub>MX<sub>m</sub>, worin R' ein nicht reaktiver organischer Rest wie C<sub>1</sub>–C<sub>18</sub>-Alkyl, bevorzugt C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>-Alkyl, insbesondere Methyl oder Ethyl, Cyclohexyl oder Phenyl ist, n und m ganze Zahlen größer Null sind, deren Summe der Wertigkeit von M entspricht, X ein Halogen, vorzugsweise Cl, oder ein Rest OR' ist, worin R' die vorstehende Bedeutung hat, und M = Al oder Si ist, werden die ursprünglichen Oberflächengruppen ersetzt durch inerte Gruppen des Typs MR'<sub>n</sub>, worin M, R' und n die obengenannte Bedeutung haben. Es können auch Mischungen der oberflächenmodifizierenden Substanzen eingesetzt werden.

Bevorzugt werden Silylierungsmittel der Formel R'<sub>4-n</sub>SiCl<sub>n</sub> oder R'<sub>4-n</sub>Si(OR')<sub>n</sub> mit n = 1 bis 3 eingesetzt, wobei R' die vorstehende Bedeutung hat. Auch Silazane sind geeignet. Vorzugsweise verwendet man Methyltrichlorsilan, Dimethyldichlorsilan, Trimethylchlorsilan, Trimethylmethoxysilan oder Hexamethyldisilazan.

Die Umsetzung wird im allgemeinen bei 20 bis 100°C, vorzugsweise 30 bis 70°C, jedoch maximal bei der Siedetemperatur der im Gel enthaltenen Flüssigkeit, durchgeführt.

Vorzugsweise kann das silylierte Gel in Schritt f) mit einem protischen oder aprotischen Lösungsmittel gewaschen werden, bis die unumgesetzte oberflächenmodifizierende Substanz im wesentlichen entfernt ist (Restgehalt  $\leq 1$  Gew.-%). Geeignete Lösungsmittel sind dabei die bei Schritt d) genannten. Analog sind die dort als bevorzugt genannten Lösungsmittel auch hier bevorzugt.

In Schritt g) wird das faserverstärkte, oberflächenmodifizierte Gel bei Temperaturen von –30 bis 200°C, vorzugsweise 0 bis 100°C, sowie einem Druck von 0,001 bis 20 bar, bevorzugt 0,01 bis 5 bar, besonders bevorzugt 0,1 bis 2 bar, getrocknet. Höhere Temperaturen als 200°C und/oder höhere Drücke als 20 bar sind ohne weiteres möglich, aber sie sind mit überflüssigem Aufwand verbunden und bringen keine Vorteile mit sich.

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, daß bei der Trocknung Temperaturen und Drücke genügen, die für die üblichen Lösungsmittel weit unter deren kritischen Temperaturen und Drücken liegen. Die Trocknung wird im allgemeinen so lange fortgeführt, bis das Gel einen Lösungsmittel-Restgehalt von weniger als 0,1 Gew.-% aufweist.

Als Trocknungsverfahren geeignet sind zum Beispiel die Kontakt- und Konvektionstrocknung.

Die Trocknung des Gels kann durch Verwendung von dielektrischen Trocknungsverfahren, z. B. durch Mikrowellentrocknung, wesentlich beschleunigt werden. Dazu wird nach der Oberflächenmodifikation das Lösungsmittel in Schritt f), falls erforderlich, gegen ein Lösungsmittel ausgetauscht, das Mikrowellen gut absorbiert wie Wasser, Ethanol oder vorzugsweise Aceton. Die Gele lassen sich dann in einem Mikrowellentrockner schnell trocknen.

Bevorzugt ist das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von faserverstärkten SiO<sub>2</sub>-Xerogelen mit Porositäten größer als 60 Vol.-% und Dichten kleiner als 0,6 g/cm<sup>3</sup>, dadurch gekennzeichnet, daß

a) eine wäßrige Wasserglaslösung ( $\text{SiO}_2$ -Konzentration  $\leq 10$  Gew. %, vorzugsweise  $\leq 7$  Gew. %, auf einen pH-Wert  $\leq 3$  eingestellt wird, beispielsweise mit Hilfe eines sauren Ionenaustauscherharzes oder einer Mineralsäure, und zu der dabei entstandenen Kieselsäure eine Base, im allgemeinen  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  oder kolloidale Kieselsäure, gegeben wird,

b) Fasern zugegeben werden,

c) man die Kieselsäure polykondensieren läßt,

d) das in Schritt c) erhaltene faserverstärkte Gel mit einem organischen Lösungsmittel gewaschen wird bis der Wassergehalt des Gels  $\leq 5$  Gew.-% ist,

e) das in Schritt d) erhaltene Gel mit einem Silylierungsmittel umgesetzt wird,

f) gegebenenfalls das silylierte Gel mit einem organischen Lösungsmittel gewaschen wird bis der Restgehalt des unumgesetzten Silylierungsmittels  $\leq 1$  Gew.-% ist und

g) das in Schritt e) oder f) erhaltene silylierte Gel bei  $-30$  bis  $200^\circ\text{C}$  und  $0,001$  bis  $20$  bar getrocknet wird.

In Schritt a) wird bevorzugt ein saures Ionenaustauscherharz eingesetzt.

Als Fasermaterial können anorganische Fasern, wie Glasfasern oder Mineralfasern, organische Fasern, wie Polyesterfasern, Aramidfasern oder Nylonfasern, sowie Gemische derselben verwendet werden. Die Fasern können auch beschichtet sein, z. B. Polyesterfasern, die mit einem Metall wie Aluminium metallisiert sind.

Die Brandklasse des faserverstärkten Xerogels wird durch die Brandklasse der Xerogelmatrix und die des Fasermaterials bestimmt. Um eine möglichst günstige Brandklasse (schwer entflammbar oder unbrennbar) des faserverstärkten Xerogels zu erhalten, sollten die Fasern aus nichtbrennbarem Material, wie z. B. Mineral- oder Glasfasern, oder aus schwerentflammbarem Material, wie z. B. Melaminharzen, bestehen. Weiterhin ist es möglich, die organischen Bestandteile der Xerogelmatrix durch thermische Behandlung abzuspalten, ohne daß die Struktur und damit die thermische Leitfähigkeit des Xerogels wesentlich verändert wird.

Um eine möglichst geringe Wärmeleitfähigkeit des faserverstärkten Xerogels zu erhalten, sollte

a) der Volumenanteil der Fasern  $0,5$  bis  $30\%$ , vorzugsweise  $1$  bis  $10\%$  betragen und

b) die Wärmeleitfähigkeit des Fasermaterials so gering wie möglich, vorzugsweise  $< 1$  W/mK,

sein.

Durch geeignete Wahl von Faserdurchmesser und/oder -material kann der Strahlungsbeitrag zur Wärmeleitfähigkeit reduziert und eine große mechanische Festigkeit erzielt werden. Dazu soll vorzugsweise der Faserdurchmesser bei

a) nichtmetallisierten Fasern  $0,1$  bis  $30\ \mu\text{m}$  und/oder bei

b) metallisierten Fasern  $0,1$  bis  $20\ \mu\text{m}$

betragen.

Der Strahlungsbeitrag kann weiter dadurch reduziert werden, daß geschwärzte Fasern, z. B. mit Ruß geschwärzte PET-Fasern, verwendet werden.

Der Strahlungsbeitrag zur Wärmeleitfähigkeit kann weiter reduziert werden, wenn man dem Sol vor der Gelherstellung ein IR-Trübungsmittel, z. B. Ruß, Titandioxid, Eisenoxide oder Zirkondioxid, zusetzt.

Die mechanische Festigkeit wird weiter durch Länge und Verteilung der Fasern in dem Xerogel beeinflußt.

Die Fasern können z. B. als einzelne Fasern ungeordnet oder ausgerichtet eingebracht werden.

Ebenso können Vliese oder Matten verwendet werden, wobei auch mehrere Vliese oder Matten übereinandergeschichtet werden können. Im Falle der Schichtung von Matten mit einer Vorzugsrichtung ist eine Änderung der Vorzugsrichtung von einer Schicht zur nächsten vorteilhaft. Die Verwendung von Vliesen oder Matten bringt den Vorteil, daß bei starker Biegebeanspruchung zwar in der Xerogelmatrix Risse entstehen können, die Xerogelmatrix durch das Vlies jedoch nicht bricht. Besonders vorteilhaft für Lösungsmittelaustausch und Trocknung sind faserverstärkte Gelplatten mit einer Dicke zwischen  $0,5$  und  $5\ \text{mm}$ , da die Dauer für den Austausch von Lösungsmitteln bzw. die Trocknungszeit wesentlich durch Diffusion des Lösungsmittels bzw. des Lösungsmitteldampfes bestimmt wird.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen faserverstärkten Xerogele eignen sich aufgrund ihrer geringen Wärmeleitfähigkeit als Wärmeisulationsmaterialien. Bei Auswahl geeigneter lichtdurchlässiger Fasern, z. B. Glasfasern, erhält man ein lichtdurchlässiges, transparentes Xerogel, das sich für die transparente Wärmedämmung eignet. Durch die Wahl des eingesetzten Fasermaterials kann die Biegesteifigkeit der Platten dabei variiert werden. Dickere Platten aus faserverstärkten Xerogelen können durch Zusammenfügen von dünnen Platten z. B. durch Einbringen in eine geeignete Hülle, durch Verkleben oder durch eine geeignete mechanische Verbindung wie Klammern oder Nähen, erhalten werden.

Daneben können sie als Schallabsorptionsmaterialien direkt oder in der Form von Resonanzabsorbern verwendet werden, da sie eine geringe Schallgeschwindigkeit und eine für massive Materialien hohe Schalldämpfung aufweisen.

#### Kurze Beschreibung der Abbildung

Abb. 1 zeigt eine schematische Darstellung einer mit Flüssigkeit halb gefüllten Pore und des darin auftretenden Randwinkels.

## Beispiel 1

Aus Tetraethylorthosilikat (TEOS) wurden verschiedene faserverstärkte Xerogele nach folgendem Verfahren hergestellt:

100 ml TEOS, 100 ml Ethanol, 7,98 ml destilliertes Wasser und 0,33 ml 1M HCl wurden zusammengegeben und für 1,5 bis 2 Stunden unter Rückfluß gekocht.

10 Teile des Sols wurden mit einem Teil einer 0,5molaren  $\text{NH}_4\text{OH}$ -Lösung versetzt und in Petrischalen über die darin liegenden Steinwollefasern gegossen. Die Steinwolle wurde aus einer handelsüblichen Isoliermatte ausgeschnitten. Die Menge war so groß, daß die Fasern gerade bedeckt waren. Die Gelierzeit betrug ca. 20 Minuten. Die Proben wurden dabei dicht verschlossen. Das Altern des Gels wurde durch 24-stündiges Tempern bei 50°C herbeigeführt.

Das gealterte, auf Raumtemperatur abgekühlte Gel wurde in Ethanol gegeben und anschließend 1 Stunde auf 50°C erwärmt. Dieser Vorgang wurde noch zweimal mit frischem Ethanol und anschließend einmal mit n-Hexan wiederholt. Danach wurde noch dreimal das n-Hexan ausgetauscht, und die Probe für weitere 24 Stunden bei 50°C gelagert.

Das feuchte Gel wurde dann mit 10 Gew.-% Trimethylchlorsilan (TMCS) versetzt und 24 Stunden bei 50°C gelagert. Danach wurden die TMCS-Reste zweimal mit n-Hexan je 1 Stunde bei 50°C ausgewaschen.

Die Trocknung erfolgte dann in drei Stufen über jeweils 24 Stunden bei 37°C, 50°C und 140°C.

Tabelle 1 zeigt die Resultate der Versuche. Die Wärmeleitfähigkeit wurde mit einer Heizdrahtmethode (O. Nielsson, G. Rüschenpöhler, J. Groß, J. Fricke, High Temperatures-High Pressures, 21 (1989), 267—274), der Modul und die Bruchspannung mit einer Drei-Punkt-Biegemethode (z. B. G.W. Scherer, S.A. Pardenek, R.M. Swiatek, J. Non-Crystalline Solids, 107 (1988), 14—22) gemessen.

Das faserverstärkte Xerogel brach bei der Drei-Punkt-Biegemessung nicht bei einer bestimmten Spannung, sondern verformte sich bei hohen Lasten nur irreversibel.

## Beispiel 2

Die Versuche wurden wie in Beispiel 1 durchgeführt, wobei das Fasermaterial Hoechst Aramid-(HMA)-Kurzschnitt mit 2 mm Länge war. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Das faserverstärkte Xerogel brach bei der Drei-Punkt-Biegemessung nicht bei einer bestimmten Spannung, sondern verformte sich bei hohen Lasten nur irreversibel.

## Beispiel 3

Die Versuche wurden wie in Beispiel 1 durchgeführt, wobei als Fasermaterial ein Polyestervlies (PET) aus je 50% Trevira® 290 mit 0,9 dtex und 1,7 dtex mit einer Dichte von 15 kg/m<sup>3</sup>, vernadelt mit 150 Stichen/cm<sup>2</sup>, verwendet wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Das faserverstärkte Xerogel brach bei der Drei-Punkt-Biegemessung nicht bei einer bestimmten Spannung, sondern verformte sich bei hohen Lasten nur irreversibel.

## Beispiel 4

Die Versuche wurden wie in Beispiel 1 durchgeführt, wobei als Fasermaterial ein Polyestervlies TREVIRA SPUNBOND® mit einem Flächengewicht von 70 kg/m<sup>3</sup> verwendet wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Das faserverstärkte Xerogel brach bei der Drei-Punkt-Biegemessung nicht bei einer bestimmten Spannung, sondern verformte sich bei hohen Lasten nur irreversibel.

## Beispiel 5

Die Versuche wurden wie in Beispiel 1 nun aber mit Glasfasern durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Das faserverstärkte Xerogel brach bei der Drei-Punkt-Biegemessung nicht bei einer bestimmten Spannung, sondern verformte sich bei hohen Lasten nur irreversibel.

## Beispiel 6

1 l einer Natriumwasserglaslösung (mit einem Gehalt von 8 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  und einem  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  Verhältnis von 2 : 3) wurde zusammen mit 0,5 l eines sauren Ionenaustauscherharzes (Styroldivinylbenzolcopolymer mit Sulfonsäuregruppen, handelsüblich unter dem Namen Duolite® C20) gerührt, bis der pH-Wert der wäßrigen Lösung 1,5 betrug. Anschließend wurde das Ionenaustauscherharz abfiltriert und die wäßrige Lösung mit 0,5 molarer  $\text{NH}_4\text{OH}$ -Lösung auf einen pH-Wert von 4 eingestellt.

In die gelierfähige Lösung wurde dann ein Polyestervlies aus je 50% TREVIRA® 290 mit 0,9 dtex und 1,7 dtex mit einer Dichte von 15 kg/m<sup>3</sup>, vernadelt mit 150 Stichen/cm<sup>2</sup> eingebracht. Der Anteil des Vlieses beträgt 5 Vol.-% in Bezug auf das Gel.

Danach ließ man das entstandene Gel noch 24 Stunden bei 50°C altern. Das in dem Gel enthaltene Wasser wurde zunächst mit 3 l Ethanol extrahiert. Danach wurde das Ethanol mit 3 l n-Heptan ausgetauscht. Das hexanhaltige Gel wurde mit Trimethylchlorsilan (TMCS) silyliert (0,05 g TMCS pro Gramm nasses Gel), dann

wieder mit 0,5 l n-Hexan gewaschen. Die Trocknung des Gels erfolgte an Luft (3 Stunden bei 40°C, dann 2 Stunden bei 50°C und 12 Stunden bei 150°C).

Das faserverstärkte Xerogel brach bei der Drei-Punkt-Biegemessung nicht bei einer bestimmten Spannung, sondern verformte sich bei hohen Lasten nur irreversibel. Der Elastizitätsmodul betrug 2 MPa.

5

## Beispiel 7

Der Versuch wurde wie in Beispiel 6 nun aber mit Glasfasern durchgeführt. Das faserverstärkte Xerogel brach bei der Drei-Punkt-Biegemessung nicht bei einer bestimmten Spannung, sondern verformte sich bei hohen Lasten nur irreversibel. Der Elastizitätsmodul betrug 10 MPa.

10

## Beispiel 8 bis 11

Es wurden Gele wie in Beispiel 1 bis 4 hergestellt. Vor der Trocknung wurde ein Lösungsmitteltausch mit Ethanol durchgeführt. Die Proben wurden daraufhin mit Mikrowellen bei einer Leistung von 50 W in einem Ofen der Firma El-A, München getrocknet. Es trat kein Volumenschrumpf auf. Tabelle 2 zeigt die für die Trocknung notwendigen Trocknungszeiten.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1: Experimentelle Resultate für Wärmeleitfähigkeit und Modul faserverstärkter TEOS-Xerogele

Bsp.	Fasermaterial	Volumenanteil d. Fasern [%]	Dichte [kg/m <sup>3</sup> ]	Wärmeleitfähig- keit [mW/mK]	Elastizitäts- modul [MPa]	Bruchspannung [MPa]
1	Steinwolle	5	157	23	4	x
2	HMA-Kurzschnitt, 2 mm	5	184	21	2	x
3	PET Vlies, 150 Stiche/cm <sup>2</sup> , 15 kg/m <sup>3</sup>	1,4	200	20	2	x
4	PET-Trevira Spunbond, 70 kg/m <sup>3</sup>	5	250	33	20	x
5	Glasfasern	2	180	18	8	x

x = Es trat nur irreversible Verformung unter Reißbildung auf, aber kein Brechen

Tabelle 2: Experimentelle Resultate für die Trocknung von TEOS-Xerogelen mit Mikrowellen aus Ethanol bei 50 W Leistung

Bsp.	Fasermaterial	Dicke der Probe [mm]	Trocknungs- zeit [min]	Dichte [kg/m <sup>3</sup> ]	Restfeuchte [%]	Volumenschrumpf [%]
8	Steinwolle	6	110	160	0,82	0
9	HMA-Kurzschnitt, 2 mm	7	55	181	0,00	0
10	PET Vlies, 100 Stiche/cm <sup>2</sup> , 19 kg/m <sup>3</sup>	3	40	203	1,06	0
11	PET-Trevira Spunbond, 70 kg/m <sup>3</sup>	3	30	177	0,00	0



## Beispiel 12

Es wurde ein Gel wie in Beispiel 3 hergestellt. Vor der Trocknung wurde noch ein Lösungsmitteltausch mit Ethanol durchgeführt. Die Trocknung erfolgte mit einem auf 80°C erhitzten Stickstoffstrom für eine Trocknungszeit von 60 Minuten. Folgende Kenndaten ergaben sich für das getrocknete faserverstärkte Xerogel:

Dicke der Probe: 3 mm  
 Dichte: 170 kg/m<sup>3</sup>  
 Restfeuchte: 1,6%  
 Volumenschrumpf: 2%

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung faserverstärkter Xerogele mit Porositäten größer als 60 Vol.-% und Dichten kleiner als 0,6 g/cm<sup>3</sup>, **dadurch gekennzeichnet**, daß
  - a) ein Sol hergestellt wird,
  - b) dem Sol Fasern zugesetzt werden,
  - c) das in b) erhaltene Sol in ein Gel überführt wird,
  - d) gegebenenfalls die in dem Gel enthaltene Flüssigkeit ausgetauscht wird,
  - e) das Gel mit einer oder mehreren oberflächenmodifizierenden Substanzen so umgesetzt wird, daß ein großer Anteil der Oberflächengruppen des Gels durch Gruppen der oberflächenmodifizierenden Substanz ersetzt wird, so daß eine weitere Kondensation zwischen den Oberflächengruppen auf verschiedenen Porenoberflächen unterdrückt wird und/oder durch Änderung des Kontaktwinkels zwischen Porenoberfläche und Flüssigkeit aus der getrocknet wird, die Kapillarkräfte reduziert werden,
  - f) gegebenenfalls die in dem Gel enthaltene Flüssigkeit ausgetauscht wird und
  - g) das resultierende Gel bei einer Temperatur unter der kritischen Temperatur der in dem Gel enthaltenen Flüssigkeit und einem Druck von 0,001 bar bis zu dem Dampfdruck dieser Flüssigkeit bei dieser Temperatur getrocknet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man das in Schritt c) oder d) erhaltene Gel bei einer Temperatur von 20°C bis zum Siedepunkt der in dem Gel enthaltenen Flüssigkeit altern läßt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Gel in Schritt e) mit einer oberflächenmodifizierenden Substanz der allgemeinen Formel R'<sub>n</sub>MX<sub>m</sub> umgesetzt wird, worin R' ein nicht reaktiver organischer Rest ist, n und m ganze Zahlen größer Null sind, deren Summe der Wertigkeit von M entspricht, X ein Halogen oder ein Rest OR' ist, worin R' die vorstehende Bedeutung hat, und M = Al oder Si ist.
4. Verfahren zur Herstellung von faserverstärkten SiO<sub>2</sub>-Xerogelen gemäß Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß
  - a) eine wäßrige Wassergaslösung auf einen pH-Wert ≤ 3 eingestellt wird und zu der dabei entstandenen Kieselsäure eine Base gegeben wird,
  - b) Fasern zugegeben werden,
  - c) man die Kieselsäure polykondensieren läßt,
  - d) das in Schritt c) erhaltene faserverstärkte Gel mit einem organischen Lösungsmittel gewaschen wird bis der Wassergehalt des Gels ≤ 5 Gew.-% ist,
  - e) das in Schritt d) erhaltene Gel mit einem Silylierungsmittel umgesetzt wird,
  - f) gegebenenfalls das silylierte Gel mit einem organischen Lösungsmittel gewaschen wird bis der Restgehalt des unumgesetzten Silylierungsmittels ≤ 1 Gew.-% ist und
  - g) das in Schritt e) oder f) erhaltene silylierte Gel bei -30 bis 200°C und 0,001 bis 20 bar getrocknet wird.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Gel in Schritt g) durch ein dielektrisches Verfahren getrocknet wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Gel durch Mikrowellen getrocknet wird.
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Volumenanteil der Fasern 0,5 bis 30% beträgt.
8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Faserdurchmesser
  - a) bei nichtmetallisierten Fasern 0,1 bis 30 µm und/oder
  - b) bei metallisierten Fasern 0,1 bis 20 µm beträgt.
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß man dem Sol in Schritt a) ein IR-Trübungsmittel zusetzt.
10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß Fasern in Form von Vliesen oder Matten verwendet werden.
11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß einzelne Fasern ungeordnet oder ausgerichtet verwendet werden.
12. Verwendung der gemäß dem Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11 hergestellten, faserverstärkten Xerogele als Wärmeisulationsmaterial.

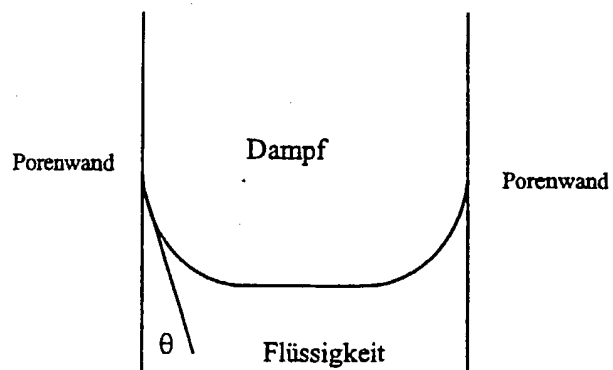


Abb. 1